

日本国特許庁

KU

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT09/581447
4.10.99REC'D 03 DEC 1999
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年12月4日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第345420号

出願人
Applicant(s):

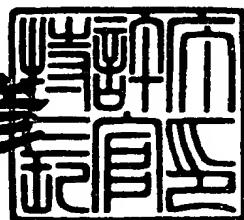
株式会社巴川製紙所

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3079431

【書類名】 特許願

【整理番号】 10-133

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/10

【発明の名称】 反射防止材料及びそれを用いた偏光フィルム

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所
情報メディア事業部内

【氏名】 村田 力

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所
情報メディア事業部内

【氏名】 大石和也

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所
情報メディア事業部内

【氏名】 松永康弘

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所
情報メディア事業部内

【氏名】 山本智久

【特許出願人】

【識別番号】 000153591

【氏名又は名称】 株式会社巴川製紙所

【代表者】 細井 昌次郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013169

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止材料及びそれを用いた偏光フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、放射線、熱、またはその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを少なくとも含有するハードコート層が設けられ、該ハードコート層上に反射防止膜が設けられたことを特徴とする反射防止材料。

【請求項2】 前記酸化チタンの結晶構造がルチル型であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止材料。

【請求項3】 請求項1、2のいずれかに記載の反射防止材料の前記透明基体の前記ハードコート層および前記反射防止膜が設けられていない側の面に、偏光基体を介して保護材を積層したことを特徴とする偏光フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、CRT、EL等の画像表示体等に好適に用いられ、特に、耐光性、画像部の防汚性、反射防止、耐薬品性、耐摩耗性に優れた反射防止材料およびそれを使用した偏光フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

LCD、PDP、CRT、ELに代表される画像表示装置（以下、これを「ディスプレイ」という。）は、テレビやコンピューターを始めとして、様々な分野で通用されており、目覚ましい発展を遂げている。最近は、携帯電話、PHS、その他各種携帯端末分野への普及に期待が集まっている。

【0003】

携帯端末用のディスプレイとしては、軽量、コンパクト、汎用性等の特徴を有

するLCDが市場を独占するものと考えられているが、これらの携帯端末にはタッチパネルを搭載し、プラスチックのペンや指で直接触れて操作するものが主流になってきている。そのため、ディスプレイ表面への耐摩耗性、耐薬品性、汚れ防止に対する要求が高まっている。また、これらの機器を屋外での使用も含めた比較的明るいところで使用する場合の太陽光や蛍光灯等の外部光のディスプレイへの映り込みを防止すること、すなわち反射防止に対する要求も強くなっている。これらの要求は、現在、携帯端末機器に限らず、小型から大型に至る様々なディスプレイに波及している。

【0004】

これらの要求を満たすために、ディスプレイの表面に屈折率の高い層と、屈折率の低い層を、最表面層が低屈折率層となるように、交互に2層以上積層した多層構成を形成した反射防止材料を設けることにより、ディスプレイの最表面の反射率を抑える方法が開発された。屈折率の低い層の材料としてはMgFやSiO₂など、屈折率が高い層の材料としてはTiO₂、ZrO₂などが挙げられ、通常これらの材料は蒸着やスパッタリングなどの気相法や、ゾルゲル法等により積層される。しかしながら、気相法は、加工装置が高価で、大面積の加工に向かず、ゾルゲル法は塗布、焼成を繰り返すため経済性に問題があった。また、ローコストで製造できる方法として、これらの材料を用いた塗料をロールコーラーや印刷等により膜形成する提案もなされているが、特性上必要な10nmオーダーでの膜厚コントロールが充分でないことから、色ムラ（干渉ムラ）等に問題があった。

【0005】

一方、ポリエチレンテレフタレート（PET）のような透明基体に、上記で述べたような反射防止層を設けた反射防止フィルムを、ペンや指で直接触れて操作するタッチパネルなどの表面に貼り合わせ、使用するような場合は、高度の耐摩耗性、耐薬品性、汚れ防止が要求される。通常、これらの特性を満足するために、前記透明基体と前記反射防止層との間にハードコート層が設けられている。反射防止フィルムとして反射防止特性を良くするためには、このハードコート層も屈折率制御する必要がある。

【0006】

光学的には、ハードコート層を高屈折率化することで、このハードコート層上に、従来のシリカ等からなる低屈折率層を設ければ、ある程度の反射防止材料が得られ、また、反射防止材料の層構成を簡略化することもできる。更に、この場合、厳しい膜厚コントロールが必要とされる層が、前記低屈折率層のみに限定されるため、上述のロールコーダーや印刷による製造も可能になってくる。

【0007】

従来技術による反射防止材料を構成するハードコート層に用いる樹脂としては、透明な熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、放射線硬化型樹脂などが用いられている。また、必要に応じ、架橋剤、重合開始剤、重合促進剤、粘度調整剤などが用いられている。ハードコート層の屈折率を高くするためには、高い屈折率を有する超微粒子を前記バインダー樹脂に添加する方法が提案されている。ハードコート層の屈折率は前記超微粒子の含有量の増加に伴い高くすることが可能であるが、その反面、反射防止材料の耐磨耗性、耐薬品性等の耐久性が悪くなる問題を生ずる。これらを両立するためには、なるべく屈折率の高い超微粒子を選択することが望ましい。一般には、屈折率が高く、廉価で、安全性にも優れている酸化チタンが用いられるが、この場合、酸化チタンがもつ光触媒効果により、経時でハードコート層が白濁化してしまい耐光性に問題があった。酸化チタンの光触媒効果は、紫外線量に依存することから、屋外用途では白濁化が顕著であり、実用上問題を有するものであった。

このように従来の反射防止材料は、ハードコート層の高屈折率化と、反射防止材料の表面の耐磨耗性、耐薬品性、耐光性等の耐久性を満足することができないという問題を有するものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術における上記した実情に鑑みてなされたもので、高屈折率を有し、かつ、耐久性に優れたハードコート層を備えた構成により、ディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止し、優れた反射防止性を発揮し、かつ、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができ、耐光性、耐薬品性、耐摩耗性に優れ、屋外用途のディ

スプレいやタッチパネル等に用いても耐久性のある反射防止材料を提供することを目的としている。また、本発明は、上記反射防止材料を使用した偏光フィルムを提供することも目的としており、これにより、特に、フルカラー液晶ディスプレイ等の画像性、耐久性等に関する性能を大幅に向上させることを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

(1) 反射防止材料の内容

本発明者は、ハードコート層の屈折率を高くして良好な反射防止性を達成すると共に耐久性を高めるために、ハードコート層の主たる成分となる樹脂と高屈折率超微粒子について検討を重ねた結果、放射線、熱の何れか、またはその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを組み合わせて用いると極めて効果的であることを見出した。すなわち、本発明の反射防止材料は、上記知見に基づいてなされたもので、透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、放射線、熱、またはその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを少なくとも含有するハードコート層が設けられ、該ハードコート層上に反射防止膜が設けられたことを特徴としている。以下、本発明のより好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0010】

A. 透明基体

本発明の反射防止材料に使用する透明基体としては、透明なフィルム、ガラス等を使用することができる。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニールアルコール等の各種樹脂フィルムおよび石

英ガラス、ソーダガラス等のガラス基材等を好適に使用することができる。P D P、LCDに用いる場合は、PET、TACが優れた透明性が得られ好ましい。

【0011】

これら透明基体の透明性は高いもの程良好であるが、光線透過率（J I S C - 6714）としては80%以上、より好ましくは90%以上が良い。また、その透明基体を小型軽量の液晶ディスプレイに用いる場合には、透明基体はフィルムであることがより好ましい。透明基体の厚さは、軽量化の観点から薄いほうが望ましいが、その生産性を考慮すると、1~700 μm の範囲のもの、好ましくは25~250 μm を使用することが好適である。

【0012】

また、透明基体に、アルカリ処理、コロナ処理、プラズマ処理、フッ素処理、スパッタ処理等の表面処理や、界面活性剤、シランカップリング剤等の塗布、またはS i 蒸着などの表面改質処理を行うことにより、透明基体とハードコート層、または他の層との密着性を向上させることができる。なお、透明基体の表面改質処理は、例えば、ケイ素化合物、チタン化合物等の無機系の材料で透明基体表面を均一に被覆することが耐光性向上の面から好ましい。

また、透明基体の表面には、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止層を設けても良い。帯電防止層は、アルミニウム、錫等の金属、ITO等の金属酸化膜を蒸着、スパッタリング等で極めて薄く設ける方法、アルミニウム、錫等の金属微粒子やウイスカー、酸化錫等の金属酸化物にアンチモン等をドープした微粒子やウイスカー、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタンと金属イオンや有機カチオンなどの電子供与体（ドナー）との間でできた電荷移動錯体をフィラー化したものをポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等に分散し、ソルベントコーティング等により設ける方法、ポリピロール、ポリアニリン等にカンファースルホン酸等をドープしたものをソルベントコーティング等により設けることができる。帯電防止層の透過率は光学用途の場合、80%以上が好ましい。

【0013】

B. ハードコート層

本発明でいうハードコートとは、鉛筆硬度試験（JIS K5400）で、H以上硬度を示すものをいう。

次に本発明におけるハードコート層について説明する。本発明のハードコート層を構成する樹脂としては放射線、熱、またはその組み合わせにより硬化する樹脂が用いられる。

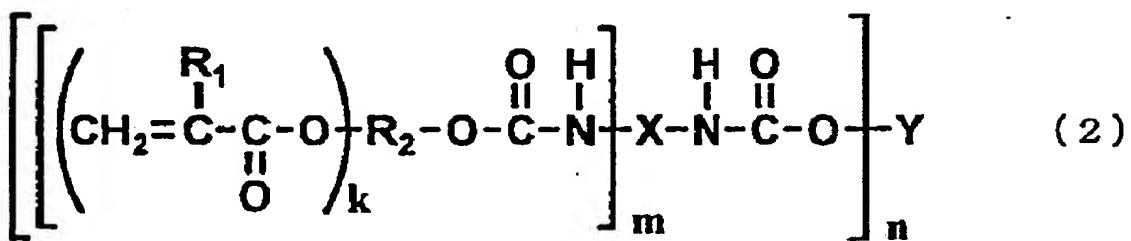
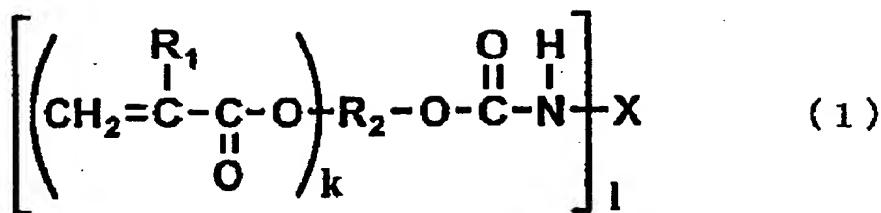
【0014】

放射線硬化型樹脂としては、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基等の重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合した組成物が用いられる。モノマーの例としては、スチレン、アクリル酸メチル、メチルメタクリレート、メトキシポリエチレンメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等あげることができる。オリゴマー、プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アルキットアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート等のアクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂等をあげることができる。これらは単独、もしくは複数混合して使用しても良い。前記組成物中のモノマーの含有量は硬化膜の可とう性が要求される場合は、できるだけ少なくすることが好ましく、更に架橋密度を低くするためには、1官能、2官能のアクリレート系モノマーを使用することが好ましい。逆に、硬化膜に耐熱性、耐磨耗性、耐溶剤性等の過酷な耐久性を要求される場合は、モノマーの含有量を多くすることが好ましく、中でも3官能以上のアクリレート系モノマーを使用することが好ましい。

【0015】

放射線硬化型樹脂の中で、特に、下記式（1）及び式（2）で表されるウレタン（メタ）アクリレート化合物が基材との密着性、耐磨耗性、耐薬品性に優れていることから好ましい。以下、これらの化合物について詳細に説明する。

【化1】



(式中、 R_1 は水素原子または CH_3 、 R_2 は多価アルコール残基を表し、また、 X はイソシアネート残基、 Y は多価アルコール残基を表す。 a および b は1～5の整数、 k は1～5の整数、 l は1～3の整数、 m は1～2の整数、 n は1～6の整数を表す。ただし、 k と l 、 k と m と n は同時に1ではない。)

【0016】

式(1)のウレタン(メタ)アクリレート化合物は、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とイソシアネート化合物の反応生成物であって、(メタ)アクリレート基を少なくとも2個有する化合物である。また、式(2)のウレタン(メタ)アクリレート化合物は、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とポリオール化合物の反応生成物であって、(メタ)アクリレート基を少なくとも2個有する化合物である。また、上記ウレタン(メタ)アクリレートを得る方法としては、いずれの公知の方法も用いることができる。

【0017】

水酸基含有(メタ)アクリレート化合物としては、グリセリン(メタ)アクリレート、トリメチロール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベン

タ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。

【0018】

イソシアネート化合物としては、O-トリルイソシアネート、P-トリルイソシアネート、4-ジフェニルメタンイソシアネートや、ポリイソシアネートである2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、O-トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、およびこれらのビュレット化物、ヌレート化物等の重縮合物を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。特に好ましくは、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート化物、イソホロンジイソシアネートのヌレート化物等が挙げられる。

【0019】

ポリオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、カルボン酸含有ポリオール等の脂肪族多価アルコール、各種ビスフェノールのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド反応物、ビスフェノールフルオレンのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド反応物等の芳香族多価アルコール、また脂肪族、芳香族に拘らず、式(2)で表されるような、分子中に（メタ）アクリロイル基を有するポリオールが挙げられる。特に好ましくは、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ビスフェノキシエタノールフルオレン等が挙げられる。

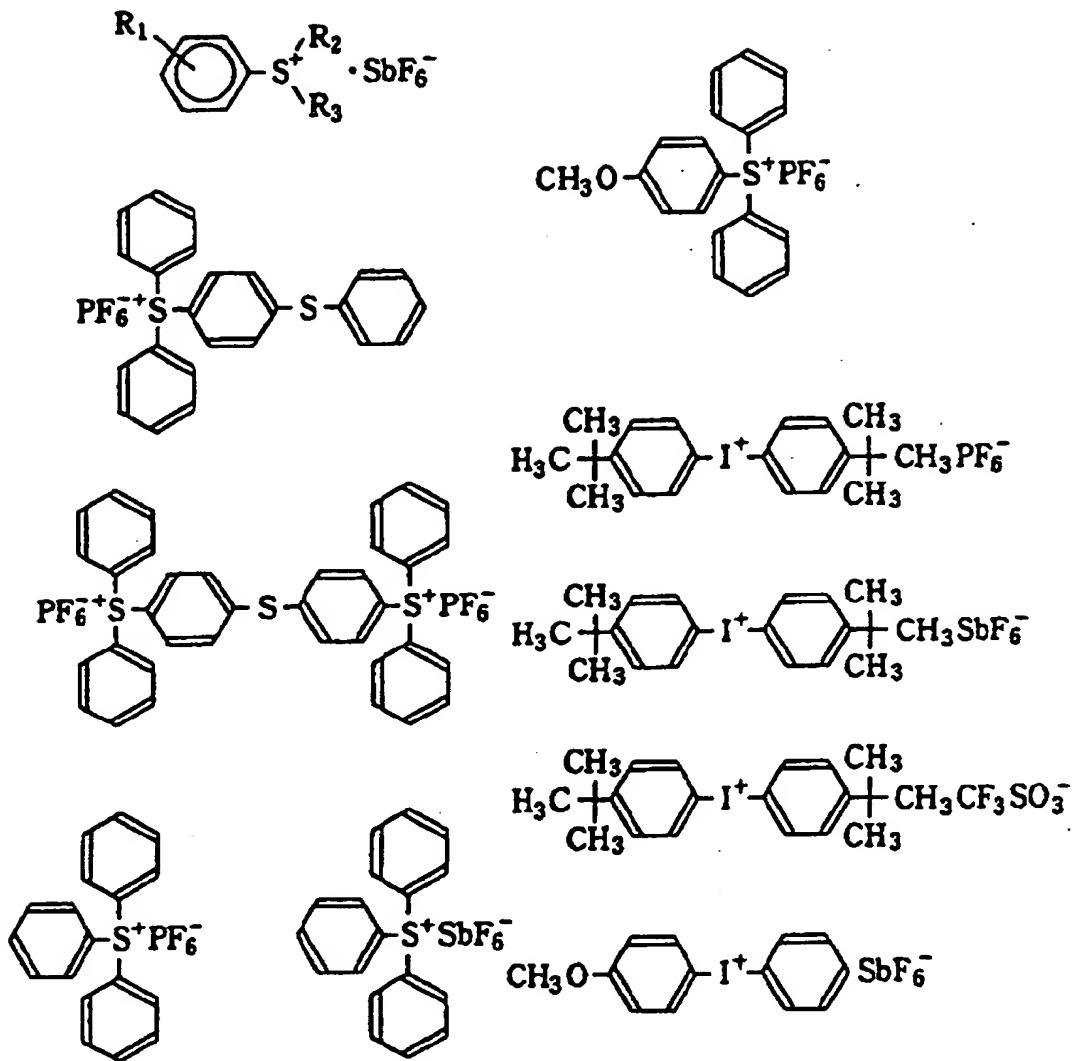
【0020】

上記のような放射線硬化型樹脂を硬化するためには、例えば、紫外線、電子線

、X線などの放射線を照射すれば良いが、必要に応じて適宜重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、熱、または可視光線、紫外線等のエネルギー線等で活性ラジカルを発生するものであれば特に制限なく使用することができる。熱で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物をあげることができる。エネルギー線で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2, 4ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、2, 4, 6トリメチルベンゾイルジフェニルベンゾイルオキサイド、以下の化学式からなるカチオン重合開始剤等をあげることができる。

【0021】

【化2】



【0022】

これらは単独もしくは複数、混合して使用することができる。また、促進剤（増感剤）として、N, N-ジメチルパラトルイジン、4, 4' -ジエチルアミノベンゾフェノン等アミン系化合物を混合し、使用することもできる。重合開始剤の含有量としては、放射線硬化型樹脂に対し、0.1～10重量%の範囲が、好ましくは3～7重量%の範囲が良い。重合開始剤が多すぎる場合、未反応の重合開始剤の分解物が層の強度の低下や樹脂の着色の原因となることがあり、逆に少なすぎる場合には、樹脂が固まらなくなる。また、可視光線、紫外線等のエネルギー線により活性ラジカルを発生する重合開始剤においては、照射エネルギー線

の波長域に吸収を持つフィラーを使用する場合は、重合開始剤の比率を上げる必要がある。更にまた、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、t-ブチルハイドロキノン等の安定化剤（熱重合禁止剤）を添加しても良く、この場合は、添加量は樹脂に対し、0.1～5.0重量%の範囲が好ましい。

【0023】

熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等をあげることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用しても良い。透明基体がプラスチックフィルムである場合は、熱硬化温度を高く設定することができない。特にPET、TACを使用する場合、使用する熱硬化型樹脂は、100℃以下で硬化できることが望ましい。

【0024】

本発明におけるハードコート層は、上記の如き硬化性の樹脂にケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫及びセシウムの中から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを含有することにより、ハードコート層を高屈折率に調整することができる。

本発明で用いる超微粒子酸化チタンの製造プロセスは、基本的に、酸化チタンの超微粒子を作製する工程と、その酸化チタン超微粒子にケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の化合物で表面処理することにより、酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンとする工程からなる。その製造方法としては例えば湿式化学法や気相法が用いられるが、これらに限定されるものではない。

湿式化学法による製造方法としては、従来公知のチタニアゾルの製造方法がそのまま適用できる。この具体例を以下に示す。

【0025】

まず、含水チタン酸ゲルまたはゾルを調製する。含水チタン酸ゲルは、例えば塩化チタン、硫酸チタンなどのチタン塩の水溶液にアルカリを加え、中和し作製する。また、含水チタン酸ゾルは、チタン塩の水溶液をイオン交換樹脂に通して

陰イオンを除去することによって得られる。これらのゾルあるいはゲルは、上記の方法に限らず、従来公知の方法が用いられる。尚、上記の含水チタン酸とは、酸化チタン水和物またはチタンの水酸化物を意味する。

次に、調製した含水チタン酸ゲルまたは含水チタン酸ゾルあるいはこれらの混合物に、過酸化水素を加え、含水チタン酸の水溶液を作製する。この際、必要に応じて、加熱あるいは攪拌することが好ましい。TiO₂濃度としては約10重量%以下好ましくは約5重量%以下であることが望ましい。10重量%を越えると、含水チタン酸の溶解に時間を要し、未溶解状態のゲルが沈殿したり、あるいは水溶液の粘度が高くなる。加える過酸化水素の量はH₂O₂/TiO₂重量比で、1~6好ましくは2~5の範囲が良い。H₂O₂/TiO₂重量比が1未満では、含水チタン酸が完全に溶解せず、未溶解のゲルまたはゾルが残ってしまい、6を越える場合は、未反応の過酸化水素が系内に大量に残存することとなり、次の工程に影響を与えるため好ましくない。反応温度は50°C以上、好ましくは70°C以上であることが望ましい。

【0026】

次いで、上記のようにして得られる含水チタン酸が溶解した水溶液（チタン酸水溶液）に無機化合物を所定量混合して60°C以上、好ましくは80°C以上に加熱し、チタン酸を加水分解する。こうすることによって均一なチタニア粒子が分散したチタニアゾルが得られる。

前記無機化合物としては、化学元素の周期律表においてA1等の第III族、Ti、Zr、Si、Sn等の第IV族、V、Nb等の第V族、W等の第VI族、及びFe等の第VIII族から選ばれた1種または2種以上の元素の酸化物、水酸化物、又はオキシ酸あるいはオキシ酸塩などが好ましく、中でも特にチタニアゾルが好ましい。これらの無機化合物は固体状で加えても良く、または水溶液として混合しても良い。好ましい方法としては、これら無機化合物のゲル、もしくはゾルを用いる。ゾルを用いる場合の分散粒子の平均粒径は25nm以下、好ましくは10nm以下であることが望ましい。

【0027】

無機化合物の混合量増加に伴い、チタニアゾルの長期安定性、耐光性が増し、

高濃度のゾルが得られるが、ある一定量を越えるとこれらの効果は見られなくなり、かえってチタニアゾルの効果を損なうようになってしまう。混合量が少なすぎる場合は、チタニアゾルの粒径が不均一になったり、粒子同士の凝集が起こるなどの問題が出てくる。混合すべき無機化合物の量としては、チタン酸水溶液中のチタン重量を TiO_2 に換算した値と、無機化合物の重量を酸化物 (MO_x) に換算した値の比 MO_x / TiO_2 (重量比) として 0.01 ~ 0.40 の範囲であることが好ましい。チタン酸水溶液と無機化合物の混合については、両者を一気に混合しても良いし、少しずつ混合し、反応が進むに従って、残りを加えても良く、特に制限はない。無機化合物は、チタン酸水溶液を加熱加水分解する前であれば、特に、配合するタイミングとしては制約はない。無機化合物がないと得られるチタニアゾルは不安定で、濃縮するとゾルが壊れ、沈殿する。この様にして得られたチタニアゾルの全固形分は 7 重量% 以下であることが好ましい。7 重量% を越えるとチタニア粒子の凝集が起こりやすい。

【0028】

次に、上記で得られたチタニアゾルにケイ素化合物、ジルコニア化合物、アルミニウム化合物、錫化合物およびセシウム化合物から選ばれる化合物の 1 種以上を作用させることにより、本発明でいう表面処理された超微粒子酸化チタンを形成する。以下にその例を示す。

チタニアゾルにケイ素化合物を添加する場合は、ケイ酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られるケイ酸液、ケイ酸アルカリを酸で中和して得られるシリカゾル、或いはエチルシリケートなどのアルコキシドまたは加水分解物などのケイ素化合物の溶液または分散液等が用いられる。シリカの粒径としては 25 nm 以下であることが好ましい。チタニアゾルにこれらのケイ素化合物の溶液もしくは分散液を添加する方法は、それぞれの溶液もしくは分散液の固形分濃度に応じ選択される。両者の固形分濃度が希薄な場合は、両者を一気に混合する方法でも支障はない。チタニアゾルが濃厚な場合は、ケイ素化合物の溶液もしくは分散液は、その濃度によらず、徐々に添加することが好ましい。添加もしくは混合時の液の温度は、60°C 以上が好ましい。但し、エチルシリケートなどのアルコキシドを用いるときは、シリカのコロイド粒子の生成を防止するため

に、40℃以下の比較的低温で徐々に添加し、添加終了後、60℃以上の温度に昇温し、反応を完結することが好ましい。混合液のpHは6~10の範囲が好ましい。

【0029】

この様にして反応させたケイ素化合物はチタニアゾルのチタニア粒子表面にケイ素の酸化物、または水酸化物として吸着する。あるいはチタニア粒子とこれらの酸化物または水酸化物が反応するなどしてチタニア粒子表面を改質する。

ジルコニア化合物、アルミニウム化合物、錫化合物、セシウム化合物も上記のケイ素化合物同様、ジルコニウム塩やアンモニウム塩等の水溶液または分散液を用い、上記同様チタニアゾルに混合、反応させることによって、チタニアゾルのチタニア粒子表面にそれぞれの酸化物、または水酸化物として吸着するか、あるいはチタニア粒子表面を改質し、必要に応じて下記に述べるように濃縮することによって、本発明でいう表面処理された超微粒子酸化チタンを得ることができる。これら5つの化合物の水溶液または分散液をチタニアゾルに添加する場合、2種以上を一緒に用いても良い。また、繰り返し処理を行い、多重膜としても良い。その場合の組み合わせに特に制限はない。

【0030】

これら添加される化合物が酸化物及び/又は水酸化物として表面に付着あるいは処理される量は、酸化物としての総量 (MO_X) に換算した場合の処理量のチタニアゾルの TiO_2 に対する重量比の値は0.1~0.5の範囲が望ましい。

0.1より小さい場合は、光触媒効果を防ぐことができなくなり、耐光性が悪くなり、0.5より大きい場合は、表面処理された超微粒子酸化チタン粒子の屈折率が十分得られないおそれがあり、ハードコート層の高屈折率化が損なわれたり、これを補うために該超微粒子酸化チタンの使用量を多くすると反射防止材料表面の耐摩耗性が損なわれることになって両立が困難になる。

この様にして表面処理を行ったチタニアゾルは、広いpH領域で安定である。また、固体分濃度を30%程度まで濃縮することも可能である。濃縮方法としては、蒸発法、限外濾過法等公知の方法で行うことができる。更にまた、分散媒を有機溶媒と置換しても安定である。最終的にできあがった超微粒子酸化チタン粒子

の粒径は30nm以下好ましくは15nm以下が良い。30nmを越えるとハードコート層の透明性が悪くなる。

【0031】

気相法で超微粒子酸化チタンを得る方法としては、蒸着技術が流用される。例えば、真空チャンバーに金属チタンのバルクを入れ、 10^{-4} Pa以下に減圧する。金属チタンを加熱、バルク表面からチタン原子を蒸発させ、その後、これと酸素を反応させる。反応によって得られた酸化チタン分子をヘリウム等の不活性ガス中に導入し、冷却、固化させる。このようにして30nm以下の超微粒子酸化チタンが得られる。この酸化チタンへの表面処理は、該酸化チタンをコロイド溶液化し、その後は上記の湿式化学法で述べた方法と同様にして、行うことができる。酸化チタンの結晶構造は、ブルッカイト型、アナターゼ型、ルチル型の3つに分類されるが、本発明の超微粒子酸化チタンの結晶構造としては、光触媒効果が小さいルチル型が好ましい。高純度のルチル型酸化チタンゾルは、例えば、特開昭62-235215号公報に掲載されている方法で生成したものが使用可能である。

【0032】

ハードコート層の屈折率は1.55~1.70、好ましくは1.60~1.70の範囲が良い。このような屈折率に調整するための超微粒子酸化チタンの屈折率は1.95以上が良く、好ましくは2.05以上が良い。1.95より小さい場合は、ハードコート層中に超微粒子酸化チタンを大量に含有せしめなければならなくなり、ハードコート層の耐磨耗性、耐光性等耐久性が低下する。超微粒子酸化チタンの含有量は、ハードコート層中の全固形分濃度で20~60%、好ましくは20~45%の範囲が良い。20%以下では、ハードコート層の屈折率は不充分である。60%を越えると上記で述べたようにハードコート層の耐久性が悪くなる。

【0033】

本発明において、透明基体の片面または両面に、直接または他の層を介してハードコート層を設ける方法としては、前記で述べた硬化性の樹脂と超微粒子酸化チタンを混合し、必要に応じて有機溶剤、分散剤、増粘剤等を加え、ペイントシ

エーカー、サンドミル、パールミル、ボールミル、アトライター、ロールミル、高速インペラーフィード分散機、ジェットミル、高速衝撃ミル、超音波分散機等によって、分散して塗料またはインキとし、これをエアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバースコーティング、トランスファロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスコーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングやフレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷手法により透明基体の片面または両面上に単層もしくは多層に分けて設け、溶媒を含んでいる場合は、熱乾燥工程を経て、放射線（紫外線の場合、光重合開始剤が必要）照射等により塗工層もしくは印刷層を硬化させることによって得る方法が挙げられる。なお、放射線が電子線による場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線の場合は、超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0034】

上記の塗料またはインクを作製する場合、用いる超微粒子酸化チタンは、ゾル化もしくはコロイド溶液化したものを用いるのが作業上、好ましい。

ハードコート層の樹脂として紫外線硬化型樹脂を選択した場合、ハードコート層は、ハロゲンランプ、水銀ランプ等紫外線領域に大きな照射強度もつ光源では、ハードコート層中の酸化チタンが紫外線を吸収するために十分硬化できない場合は、重合開始剤はとして可視光線を吸収し活性ラジカルを発生するものと紫外線を吸収する重合開始剤を混合して用いることが望ましい。

【0035】

また、塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコーンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス

クス、高級アルコール、ビスマイド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、酸化亜鉛、酸化錫、水酸化アルミ、アルミナ、炭酸カルシウム、シリカ、合成雲母、アクリルビーズ、エポキシビーズ等の0.1 μm 以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を添加しても良い。帯電防止剤は、前述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用できる。

【0036】

ハードコート層の厚さは1.0~20.0 μm の範囲が、好ましくは5~15 μm の範囲が良い。ハードコート層が1.0 μm より薄い場合は、ハードコート層の耐摩耗性が劣化したり、干渉ムラが発生したり、紫外線硬化型樹脂を使用した場合など、酸素阻害により硬化不良を起こしたりする。20 μm より厚い場合は、樹脂の硬化収縮によりカールが発生したり、ハードコート層にマイクロクラックが発生したり、さらに、透明基体との密着性が低下したりする。

【0037】

C. 反射防止膜

反射防止の機能を得るために、ハードコート層上に、単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設ける。まず、単層の反射防止膜について説明する。

単層の場合の反射防止膜の組成は特に限定されるものではないが、ハードコート層の屈折率より小さい屈折率となるような組成とする。具体的には、反射防止効果を向上させるためには、反射防止膜の屈折率は、1.20~1.45であることが好ましい。これらの特徴を有する材料としては、例えば、LiF (屈折率n=1.4)、MgF₂ (n=1.4)、3NaF·AlF₃ (n=1.4)、AlF₃ (n=1.4) Na₃AlF₆ (n=1.33) SiO₂ (n=1.45) 等の無機材料を微粒子化し、アクリル系樹脂やエポキシ系樹脂等に含有させた無機系低反射材料、フッ素系、シリコーン系の有機化合物、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、放射線硬化型樹脂等の有機低反射材料を挙げることができる。透明基体が熱による損傷 (キズ等) を受けやすいTAC、PET等のプラスチックフィルムを使用する場合は、これら反射防止膜の材料としては、放射線硬化型樹脂が好ましい。上記の如き組成を有する反射防止膜は、その臨界表面張力が20 dyne

／cm以下となるように構成されることが好ましい。臨界表面張力が20dyn/cmより大きい場合は、反射防止膜に付着した汚れが取れにくくなる。本発明においては上記の中でも、特に、フッ素系の含フッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

【0038】

前記含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン／炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシラン、さらに、TEFRON AF1600（デュポン社製、屈折率n=1.30）、CYTOP（旭硝子（株）社製、n=1.34）、17FM（三菱レーヨン（株）社製、n=1.35）、オプスターJN-7212（日本合成ゴム（株）社製、n=1.40）、LR201（日産化学工業（株）社製、n=1.38）等の含フッ素材料を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。

【0039】

また、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート、2-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エチルメタクリレート、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルメタクリレート、3-（パーフルオロ-8-メチルデシル）2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチルアクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パフルオロデシル1,2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-9-メチルデシル）-1,2-エポキシプロパン等のエポキサイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

【0040】

しかしながら、これらは耐汚染性には優れているが、又レ性が悪いため、組成

によってはハードコート層上で反射防止膜がはじくという問題や、反射防止膜がハードコート層から剥がれるという問題が生じるおそれがあるため、放射線硬化型樹脂として用いられるアクリロイル基、メタアクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基等の重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合し、使用することが望ましい。

【0041】

さらに、5～30nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルとフッ素系の皮膜形成剤を混合した低反射材料を使用することもできる。該5～30nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルは、ケイ酸アルカリ塩中のアルカリ金属イオンをイオン交換等で脱アルカリする方法や、ケイ酸アルカリ塩を鉛酸で中和する方法等で知られた活性ケイ酸を縮合して得られる公知のシリカゾル、アルコキシランを有機溶媒中で塩基性触媒の存在下に加水分解と縮合することにより得られる公知のシリカゾル、さらには上記の水性シリカゾル中の水を蒸留法等により有機溶剤に置換することにより得られる有機溶剤系のシリカゾル（オルガノシリカゾル）が用いられる。これらのシリカゾルは水系および有機溶剤系のどちらでも使用することができる。有機溶剤系シリカゾルの製造に際し、完全に水を有機溶剤に置換する必要はない。上記シリカゾルはSiO₂として0.5～50重量%濃度の固体分を含有する。シリカゾル中のシリカ超微粒子の構造は球状、針状、板状等様々なものが使用可能である。

【0042】

皮膜形成剤としては、アルコキシラン、金属アルコキシドや金属塩の加水分解物や、ポリシロキサンをフッ素変性したものなどを用いることができる。上記のような皮膜形成剤を用いることにより、反射防止膜の臨界表面張力が低下して油分の付着を抑制することができる。

また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を反射防止膜に添加したり、もしくは反射防止膜上に帯電防止層を設けても良い。前記帯電防止層の厚さは、反射防止効果に影響しない光学膜厚が望まれる。できれば10nm以下が望ましい。尚、帯電防止剤は、前述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用可能である。

【0043】

本発明の単層の反射防止膜は、上記で述べた低反射材料を用い、ロールコーティングや印刷等によるウェットコーティング法や、真空蒸着、スパッタリング、プラズマCVD、イオンプレーティング等による気相法により、ハードコート層上に設けられる。ウェットコーティング法で設ける場合は、塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコーンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスマイド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.05μm以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。

【0044】

反射防止膜が良好な反射防止機能を発揮するための厚さについては、公知の計算式で算出することができる。公知の文献（サイエンスライブラリ、物理学9「光学」70~72頁）によれば、入射光が反射防止膜に垂直入射する場合に、反射防止膜が光を反射せず、かつ100%透過するための条件は次の関係式を満たせば良いとされている。なお、式中 N_0 は反射防止膜の屈折率、 N_s はハードコート層の屈折率、 h は反射防止膜の厚さ、 λ_0 は光の波長を示す。

$$N_0 = N_s^{1/2} \quad (1)$$

$$N_0 h = \lambda_0 / 4 \quad (2)$$

【0045】

上記（1）式によれば、光の反射を100%防止するためには、反射防止膜の屈折率が下層（ハードコート層）の屈折率の平方根になるような材料を選択すればよいことが分かる。但し、実際は、この数式を完全に満たす材料は見出し難く、限りなく近い材料を選択することになる。上記（2）式では（1）式で選択した反射防止膜の屈折率と、光の波長から反射防止膜の最適な厚さが計算される。例えば、ハードコート層、反射防止膜の屈折率をそれぞれ1.50、1.38、光の波長を550nm（視感度の基準）とし、これらの値を上記（2）式に代入すると、反射防止膜の厚さは0.1μm前後の光学膜厚、好ましくは0.10±0.01μmの範囲が最適であると計算される。このように、反射防止膜は極めて薄く、そして極めて均一に設ける必要がある（厚さの面内バラツキはハードコ

一ト層との干渉により、色ムラになる）。よって、反射防止膜を設ける方法としては、気相法が好ましい。

【0046】

次に反射防止膜を多層で設ける場合について説明する。反射防止膜を多層で設ける場合は、高屈折率層上に低屈折率層を設けた2層構成を1組又は複数組積層した構成を、もしくは低屈折率層上に、高屈折率層上に低屈折率層を設けた2層構成を1組または複数組積層したものを、ハードコート層上に設けた積層構成とする。この場合の高屈折率層の屈折率はハードコート層より高く1.65～2.70の範囲にあることが好ましい。また、最表層となる低屈折率層の屈折率は1.20～1.45の範囲が好ましく、高屈折層の下層（ハードコート層側）となる低屈折率層の屈折率は、ハードコート層の屈折率よりも低く、かつ上層である高屈折率層上の低屈折率層より高く、1.35～1.55の範囲が好ましい。

【0047】

高屈折率層には、例えば、 ZnO （屈折率 $n = 1.9$ ）、 TiO_2 （ $n = 2.3 \sim 2.7$ ）、 CeO_2 （ $n = 1.95$ ）、 SnO_2 （ $n = 1.95$ ）、ITO（ $n = 1.95$ ）、 Al_2O_3 （ $n = 1.63$ ）、 La_2O_3 （ $n = 1.95$ ）、 ZrO_2 （ $n = 2.05$ ）、 Y_2O_3 （ $n = 1.87$ ）等の高屈折率材料を用いることができる。

これらは、例えば、蒸着、CVD、スパッタリング等の気相法によりハードコート層もしくは低屈折率層上に直接設けることができ、粒径を30nm以下に超微粒子化しコロイド溶液としたものを樹脂や溶剤等と混合した塗料もしくはインクを、例えば、スピンドローラー、ロールコーラー、印刷等により、ハードコート層もしくは低屈折率層上に設け、乾燥後、熱や放射線（紫外線の場合は上述の光重合開始剤を使用する）等により硬化させ形成することもできる。高屈折率層の厚さは、0.05～0.15μmとなるように調節する。

【0048】

高屈折率層に用いる樹脂は、透明なものであれば任意であり、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、放射線（紫外線を含む）硬化型樹脂などを用いることができる。熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、

尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、グアナミン樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等用いることができ、更に、アルコキシシラン等の加水分解及び縮合から得られるシリケート系オリゴマー、例えば、三菱化学社製のMKCシリケートMS51等の無機系バインダー等も使用することができる。これらの樹脂には、必要に応じて架橋剤、触媒、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤、帯電防止剤等を加えることができる。

【0049】

放射線硬化型樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリブタジエン樹脂、スピロールアセタール樹脂、ウレタン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー及び多官能モノマー等を用いることができる。

【0050】

上記樹脂を紫外線硬化型樹脂として用いる場合には、上記樹脂のモノマーないしプレポリマー成分に光重合開始剤として、例えば、アセチフェノン類、ベンゾフェノン類、 α -アミロキシムエステル、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミンなどを混合して用い、紫外線照射により硬化して被膜形成することができる。

【0051】

最表層としての低屈折率層及び高屈折率層の下層となる低屈折率層には、前記で説明した単層の反射防止膜の材料がそのまま適用できる。

反射防止膜とハードコート層の界面(反射防止膜が多層の場合はその各層の界面を含む)には、密着性強度や塗工適性等の向上を目的に、接着層を設けたり、前述の透明基体と同様の各種表面処理を施しても良い。この場合の接着層や表面処理の厚さは30nm以下が望ましい。接着層の材料は特に限定されるものでは

ないが、前述の無機系のバインダーを用いると耐光性が向上し好ましい。

【0052】

(2) 偏光フィルムの内容

上記構成の反射防止材料における透明基体のハードコート層および反射防止膜が設けられていない側の面に、偏光基体を介して保護材を積層することにより、偏光フィルムを構成することができる。以下、本発明の偏光フィルムの詳細について説明する。

【0053】

A. 偏光基体

偏光基体は、透明フィルムを形成できる材料で構成され、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニレン等が使用できる。そして、このような材料を延伸させてフィルム化することにより偏光基体を得ることができる。例えば、2色性素子として沃素または染料を吸着させたポリビニルアルコールを一軸延伸して得られたポリビニルアルコール(PVA)フィルムを用いることが好ましい。偏光基体は10~80μmの厚みを有するものが使用される。具体的には、PVAフィルムを一軸方向に3~4倍程度延伸し、高次の沃素イオン中に延伸したPVAフィルムを含浸させることにより偏光基体を得ることができる。

【0054】

B. 保護材

上記の偏光基体は、強度等が不足しているため裂け易く、湿度変化に対して収縮率が大きいという欠点を有していることから、偏光基体の射防止材料が積層されない側の面に保護材が積層される。なお、反射防止材料の透明基体も偏光基体の保護材とは反対側の面に張り合わせられて保護材としての機能も奏している。保護材および透明基体は、偏光基体の両面に、ポリエステル系接着剤、ポリアクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤等により接着される。

【0055】

保護材としては、透明な高分子化合物のフィルム、例えば、トリアセチルセルロース等のセルロース系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネットフ

イルム等を使用することができる。その中でも特にトリアセチルセルロースが好ましい。該フィルムの厚さは10~2000μmが好ましい。また、これらのフィルムには特にほう酸等のゲル化剤を使用したり、熱処理やホルマール化を行うことによって、フィルムの耐水性を向上させることができが好ましい。また、偏光基体との密着性を向上させるために、偏光基体との接着面の表面エネルギーが50dyne/cm以上になるように、けん化処理やコロナ処理等の表面処理を行うことが好ましい。

【0056】

【発明の実施の形態】

以下図面を用いて、本発明の反射防止材料と偏光フィルムをさらに詳細に説明する。

図1は、本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図であり、反射防止材料10は、透明基体11の片面上に直接ハードコート層12を有する構成である。なお、ハードコート層12の表面には反射防止膜が形成されているが、反射防止膜は極めて薄いために図示を省略している（以下においても同じ）。

図2は、本発明の偏光フィルム20の構成を示す概略断面図であり、偏光基体24の片面に、透明基体21上にハードコート層22を有する反射防止材料23が設けられ、偏光基体24の他方の面に保護材25が設けられていることを示している。

【0057】

図3は本発明の反射防止材料により反射防止性を改善した液晶表示体30の構成を示すものである。この液晶表示体30は、上面の液晶パネル31と下面の導光板装置（EL）やランプ等の背面光源32とを積層して形成されている。液晶パネル31には、例えば、ツイステッドネマチック（TN）液晶セルなどが使用可能である。

【0058】

TN液晶セルは、所望のパターンからなる透明電極付きの2枚のガラス基板33、34の透明電極面33'、および34'上に、ポリイミドの溶液を塗布して配向膜を形成し、これをラビング操作により配向させ、その後、このガラス基板

33、34間にネマチック液晶35を注入し、ガラス基板33、34周辺部をエポキシ樹脂等で封着することにより形成される。このネマチック液晶は、配向膜の作用により90°捻れ配向する。このTN液晶セルの2枚のガラス基板の背面光源とは反対側には、図2に示されるハードコート層22を有する反射防止材料と保護材で偏光基体の両面を保護された偏光フィルム36を、また、その背面光源側には、ハードコート層のない偏光フィルム37を、偏光角度が互いに90°捻れるように貼ることで液晶パネル31が形成される。

【0059】

上記TN液晶パネル31の透明電極に駆動信号を印加すると信号が印加された電極間には電界が発生する。その際、液晶分子の持つ電子的異方性により、液晶分子の長軸が電界方向と平行になるため、液晶分子による光の旋光性が失われることとなり、その結果、液晶パネルには光が透過しない状態となる。画像の表示はこの時の光透過の差に基づくコントラストにより視覚情報として認識される。上記液晶表示体30においては、液晶パネル31に光を透過させた時の、液晶パネル31の光の透過する部分と透過しない部分にコントラストを持たせることにより画像表示を可能とするものである。

【0060】

図4は、本発明の反射防止材料10を使用した他の液晶表示体の構成を示す断面図である。図4において、液晶パネル41は、2枚のガラス基板43、44およびその間に介在するネマチック液晶45と、ガラス基板43、44の外側に位置するハードコート層を有しない上部の偏光フィルム46、ハードコート層を有しない下部の偏光フィルム47および該上部の偏光フィルム46の上に積層された反射防止材料10より構成されている。また、液晶表示体40は、液晶パネル41とその下面に位置する背面光源32を積層して形成されている。

【0061】

【実施例】

本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、以下の説明において「部」は「重量部」を意味するものとする。

〈実施例1〉

まず、下記配合からなるハードコート層用塗料をディスパーにて15分間攪拌、混合し、膜厚80μm、透過率92%、屈折率1.49からなる透明基体であるトリアセチルセルロース（商品名：フジタックUVD80、富士写真フィルム社製）の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥後、出力120w/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離（ランプ中心から塗工面までの距離）10cm、処理速度（塗工基体の水銀灯に対する速度）5m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させ、厚さ5μm、屈折率1.62のハードコート層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル（全固形分濃度；4%、溶媒；エタノール/ブチルセロソルブ=50/50、商品名：LR201、日産化学工業（株）社製）を上記ハードコート層上にスピンドルコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、100℃で6時間熱キュアし、厚さ0.1μm、屈折率1.38、臨界表面張力11dyn/cmの反射防止膜を形成して本発明の反射防止材料を得た。

【0062】

[ハードコート層用塗料]

・ルチル型二酸化チタンを二酸化ジルコニウムで表面処理した超微粒子酸化チタン 225部
(全固形分濃度；20%、溶媒；メタノール、平均粒径；10~15nm、屈折率；2.05、二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの比率；100重量部/20重量部(TiO_2/ZrO_2))

・ウレタンアクリレート 48部

[ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（水酸基価53mgKOH/g、以下DPPAと示す）2200g、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下「HDI」という）168g、およびジブチル錫ジラウレート（以下「DBTL」という）数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行って得たもの。]

・重合開始剤 7部

(チバスペシャリティケミカル社製、商品名：イルガキュア#1800)

・イソプロピルアルコール

50部

【0063】

<実施例2>

実施例1のハードコート層用塗料のウレタンアクリレートとしてペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(水酸基価120mgKOH/g、以下PETAと示す)940g、HDI168g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約5時間行って得たウレタンアクリレートに変更した以外は実施例1と同様にして本発明の反射防止材料を得た。

<実施例3>

実施例1のハードコート層用塗料の超微粒子酸化チタンとしてシリカで表面処理したルチル型二酸化チタン(全固形分濃度:20%、溶媒:メタノール、平均粒径:10nm、屈折率:2.10、二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの比率:100重量部/15重量部(TiO_2/ZrO_2))に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の反射防止材料を得た。ハードコート層の屈折率は1.67であった。

【0064】

<実施例4>

実施例1のハードコート層用塗料の配合を以下に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の反射防止材料を得た。ハードコート層は厚さ7μm、屈折率1.60であった。

[ハードコート層用塗料の配合]

・ルチル型二酸化チタンを二酸化ジルコニウムで表面処理した超微粒子酸化チタン 100部

(全固形分濃度:20%、溶媒:メタノール、平均粒径:10~15nm、屈折率:2.05、二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの比率:100重量部/20重量部(TiO_2/ZrO_2))

・ウレタンアクリレート 42部

[ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ

アクリレートの混合物（水酸基価53mgKOH/g、以下DPPAと示す）2200g、HDI168g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行い得たもの。】

・ジアクリレート 42部

〔ビスフェノキシエタノールフルオレン（大阪ガスケミカル（株）製、商品名BPEF）600g、アクリル酸258g、p-トルエンスルホン酸30g、トルエン1350g、ハイドロキノンモノメチルエーテル1g、およびハイドロキノン0.03gを混合し、100℃～115℃で還流しながら理論脱水量を得るまで脱水エステル化反応を行った。その後、反応液をアルカリ中和し、10%食塩水で洗浄後、トルエンを除去して得たもの。】

・重合開始剤 6部

（チバスペシャリティケミカル社製、商品名：イルガキュア#1800）

・イソプロピルアルコール 50部

【0065】

＜実施例5＞

透明基体をTACから75μmPET（東洋紡社製、商品名：A4300）に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の反射防止材料を得た。

＜比較例1＞

実施例のハードコート層用塗料の配合を以下に変更した以外は実施例1と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。この時のハードコート層の屈折率は1.53であった。

〔ハードコート層用塗料〕

・紫外線硬化型樹脂 119部

（大日本インキ化学工業社製、商品名：ユニディック17-806、

固形分濃度80%、酢酸エチル希釈）

・重合開始剤 5部

（チバスペシャリティケミカル社製、商品名：イルガキュア#184）

・イソプロピルアルコール 160部

＜比較例2＞

ハードコート層を設けない以外は実施例1と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。

【0066】

<比較例3>

実施例1のハードコート層用塗料の配合を以下に変更した以外は実施例1と同様にして比較用の反射防止材料を得た。この時のハードコート層の屈折率は1.70であった。

[ハードコート層用塗料の配合]

・アナターゼ型チタニアゾル	175部
（固形分濃度；20%、溶媒；メタノール、平均粒径7nm、屈折率2.3）	
・紫外線硬化型樹脂	75部
（大日本インキ化学工業社製、商品名：ユニディック17-806、	
固形分濃度80%、酢酸エチル希釈）	
・重合開始剤	5部
（チバスペシャリティケミカル社製、商品名：イルガキュア#1800）	
・イソプロピルアルコール	30部

<比較例4>

反射防止膜を設けない以外は実施例1と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。

【0067】

実施例1～5、比較例1～4で得られた反射防止材料について、反射率、耐摩耗性、耐薬品性、臨界表面張力、耐汚染性、耐光性および画像コントラストを下記方法により評価した。さらに、実施例1～5、比較例1～4の各反射防止材料を用い、図2に示される構成のハードコート層付偏光フィルム20を作製した。次いで、上記ハードコート層付偏光フィルム20を図3に示すようにガラス基板33に貼り付け、液晶表示体30を得た。このようにして作製した実施例1～5、比較例1～4の各液晶表示体30を用いて、画像コントラストを下記方法により評価した。尚、これらの各液晶表示体30の画像サイズは、例えば10.4インチとし、解像度は、例えば800×600ドットとして行った。

【0068】

反射率は分光光度計UV3100（島津製作所社製）を使用し、波長領域400～700nmの範囲の5°の正反射を測定し、JISZ8701に従って視感度補正したY値で表した。光源はC、測定は非測定面（透明基体側）を黒マジックで完全に黒塗りした状態で行った。反射防止性は、Y値が1.5%以下であれば優れており、4%を越えるとかなり悪くなる。

【0069】

耐摩耗性は日本スチールウール社製のスチールウール#0000を板紙耐摩耗試験機（熊谷理機工業社製）に取り付け、反射防止材料の反射防止膜面（比較例4はハードコート層表面）を荷重200g/cm²にて50回往復させる。その後、その部分のHAZ E値の変化 δH （下記計算に基づく）を東洋精機社製HAZ Eメーターで測定した。耐摩耗性は δH が1以下で良好で、5を越えると傷が多くなり、実用上問題となる。なお、HAZ E値の測定は反射防止材料単体で行った。

HAZ E値変化 δH = 試験後のHAZ E値 - 試験前のHAZ E値

【0070】

耐薬品性は、反射防止膜面（比較例4についてはハードコート層表面）をイソプロピルアルコールを含ませた綿棒（ジョンソン社製）で、50往復擦った後に、表面に傷や剥がれ等著しい変化があった場合を×、変化がない場合を○、その中間を△として評価した。

【0071】

臨界表面張力はウィル・ヘルミー法により反射防止材料の反射防止膜面（比較例4についてはハードコート層表面）の水とヨウ化メチレンに対する接触角を測定し、コーティングの基礎科学（原崎 勇次著 横書店発行）p170～171記載の次式に代入し、Zismanプロットから、 $\cos\theta - 1$ に外挿した $\gamma_L V^\circ$ の値から求めた。

$$\cos\theta = 1 + b (\gamma_c - \gamma_L V^\circ) \quad \text{ただし, } \gamma_L V^\circ \geq \gamma_c$$

θ ：固／液の接触角、 $\gamma_L V^\circ$ ：液体の表面張力、 γ_c ：臨界表面張力、

b：定数

【0072】

耐汚染性は、反射防止膜面（比較例4はハードコート層表面）に菜種油をスポットで1滴、滴下した後、滴下した菜種油をリグロインを含ませた旭化成社製のベンコットで20往復ラビングする。表面に傷や汚れ（ベンコットの纖維付着など）が認められる場合を×、全く変化がない場合を○、その中間を△とした。

【0073】

耐光性は（株）スガ試験機社製のフェードメーターで200時間試験後の外観変化を目視で観察、外観に全く変化がない場合を○、外観にやや変化が認められる場合を△、外観に著しい変化が認められる場合を×とした。

【0074】

画面コントラストはJIS C 7072 1988に於ける液晶表示パネルのコントラスト比（CR）測定方法に準拠し、評価した。画像コントラストの評価における光源60-液晶パネル61-測光器62の位置関係を図5に示す。この場合、光源60と液晶パネル61との間は、例えば1cm、液晶パネル61と測光器62との間は、例えば50cm、測光器の開口角は、例えば5°に設定した。なお、光源には5WのELを使用し、測光器にはミノルタカメラ社製のLS-100を使用した。CRが3以上の場合を○、同2以上～3未満の場合を△、同2未満を×とした。

以上の評価結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	反射率	耐摩耗性	耐薬品性	臨界表面張力	耐汚染性	耐光性	画像コントラスト
実施例1	1.3	0.3	○	1.6	○	○	○
実施例2	1.2	0.4	○	1.7	○	○	○
実施例3	1.0	0.2	○	1.5	○	○	○
実施例4	1.4	0.5	○	1.5	○	○	○
実施例5	1.2	0.5	○	1.8	○	○	○
比較例1	2.1	0.2	○	1.5	○	○	△
比較例2	2.3	10.2	×	1.7	○	○	△
比較例3	0.8	0.3	○	1.5	○	×	○
比較例4	5.8	0.2	○	3.9	×	○	×

【0076】

表1の結果から明らかなように、本発明の反射防止材料はいずれも良好な特性が得られているのに対し、比較例1、2、4の反射防止材料では、いずれも反射率および画像コントラストに問題を有し、加えて、比較例2は耐摩耗性と耐薬品性に劣り、また、比較例4は臨界表面張力が大きく耐汚染性に問題を有する。さらに、比較例3は、耐光性が実用に耐え得るものではなかった。

【0077】

【発明の効果】

本発明によれば、ディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止することのできる優れた反射防止性を発揮し、画像コントラストを低下さ

せることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができるとともに、光学的に安定で優れた耐摩耗性、耐薬品性、耐汚染性を示し、かつ、優れた耐光性を示す反射防止材料と偏光フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の反射防止材料を使用した偏光フィルムの構成を示す概略断面図である。

【図3】 反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

【図4】 反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する他の液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

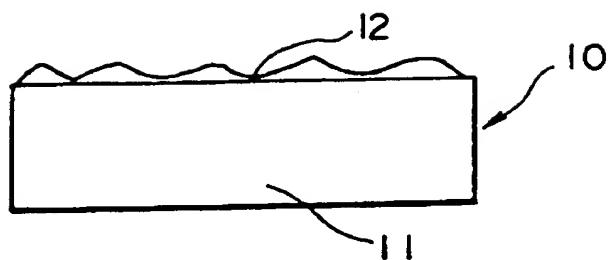
【図5】 画像コントラストの測定装置の配置図を示す概略図である。

【符号の説明】

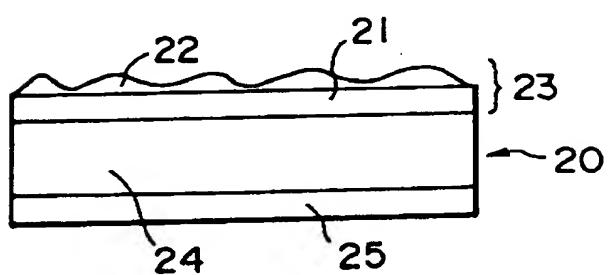
10…反射防止材料、11…透明基体、12…ハードコート層、
 20…ハードコート層付偏光フィルム、21…透明基体、
 22…ハードコート層、23…反射防止材料、24…偏光基体、
 25…保護材、30…液晶表示体、31…液晶パネル、32…背面光源、
 33, 34…ガラス基板、33', 34'…透明電極面、
 35…ネマチック液晶、36…偏光フィルム、40…液晶表示体、
 41…液晶パネル、43, 44…ガラス基板、
 45…ネマチック液晶、46, 47…偏光フィルム、60…光源、
 61…液晶パネル、62…測光器

【書類名】 図面

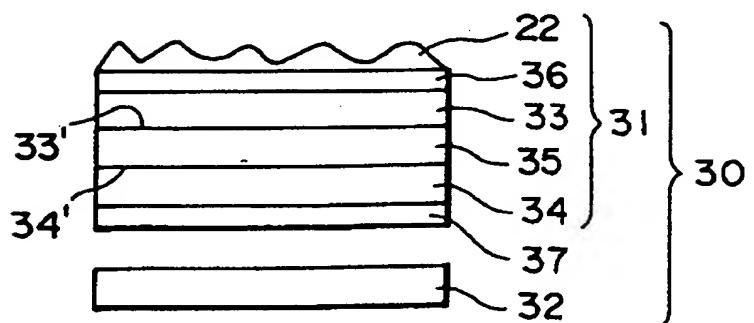
【図1】



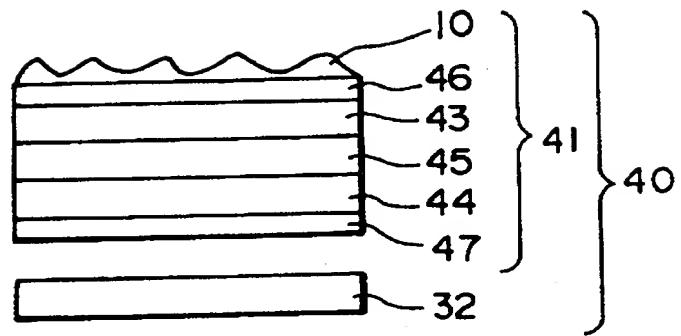
【図2】



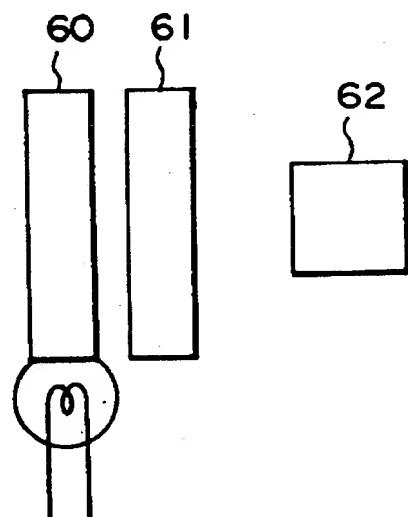
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高屈折率を有し、かつ層の強度に優れたハードコート層を備えた多層構成により、ディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止し、優れた反射防止性を発揮するのは勿論のこと、反射防止材料を構成する各層の強度が高く耐摩耗性、耐薬品性、耐光性、耐汚染性等に優れ、タッチパネル等に用いても耐久性のある反射防止材料と偏光フィルムとを提供する。

【解決手段】

透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ハードコート層、反射防止膜を順次設ける。前記ハードコート層には少なくとも放射線、熱又はその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを含有する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 平成10年 特許願 第345420号
受付番号 59800784220
書類名 特許願
担当官 大畠 智昭 7392
作成日 平成11年 2月22日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成10年12月 4日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000153591]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

氏 名 株式会社巴川製紙所

